PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

06-124978

(43) Date of publication of application: 06.05.1994

(51)Int.CI.

H01L 21/60

(21)Application number : **04-272064**

(71)Applicant: MITSUBISHI SHINDOH CO LTD

(22)Date of filing:

09.10.1992

(72)Inventor: SUGIMOTO TETSUYA

ISHIKAWA TETSUYA

KANDA YUICHI

OTAKE SHIGENARI

(54) POLYIMIDE FILM WITH METAL FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the bonding strength of a metal film, without damaging excellent characteristics of BPDA polyimide film base.

CONSTITUTION: At least on a single surface of a film base member made of BPDA polyimide wherein biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride is used as raw material, an intermediate layer of 0.05-5µm in thickness which is composed of PMDA polyimide using pyromellitic dianhydride as raw material is formed. On the intermediate layer, a chromium evaporation layer and a copper evaporation layer are formed in order. Further a copper-plated layer is formed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of

27.11.2001

rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3305770

[Date of registration] 10.05.2002

[Number of appeal against examiner's 2001-23217

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's 26.12.2001

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polyimide film with a metal membrane characterized by having formed the interlayer who consists of PMDA system polyimide which used pyromellitic acid 2 anhydride at least for one side of the film base material made from BPDA system polyimide which used biphenyl tetracarboxylic dianhydride as a raw material as a raw material, and carrying out sequential formation of a metal vacuum evaporationo layer and the metal plating layer on this interlayer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the polyimide film with a metal membrane used as tape carrier packages for thin film circuit substrates, such as TAB (Tape Automated Bonding) and FPC (Flexible PrintCircuit).

[0002]

[Description of the Prior Art] Said TAB is the generic name of the bonding method which joins the lead of the metal which vacated spacing and was formed on the tape-like tape carrier package, and the corresponding point of the electrode of a semiconductor chip with a suitable means, and completes much wiring to coincidence.

[0003] As said tape carrier package, on the film base material made from the polyimide with which the device hole was formed, lamination and the thing which carried out wet etching of the copper foil further, and formed the lead are the current mainstream with adhesives, and these are called a three-layer tape in copper foil.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in said conventional polyimide film with a three-layer mold metal membrane, an etching reagent sinks into an adhesives layer in the manufacture process of a tape, if bias is added under the trial of elevated-temperature high pressure, a copper ion will move, and a possibility of short-circuiting between patterns is arising as the high integration of a semiconductor device and the improvement in dependability are demanded. Moreover, in order that an adhesives layer may carry out property degradation by hot environments, there is a possibility that high temperature oxidation stability may run short in the future.

[0005] Then, this invention persons are examining the polyimide film with a metal membrane which carried out sequential formation of a metal vacuum evaporation layer and the metal plating layer with the vacuum deposition method etc. on the polyimide film base material instead of the conventional three-layer film which pasted up the metal membrane on the film base material.

[0006] There are two kinds of types as current and a polyimide film put in practical use industrially. The 1st is a BPDA system polyimide film which uses biphenyl tetracarboxylic dianhydride (BPDA) as acid 2 anhydride of a raw material, and the 2nd is a PMDA system polyimide film which uses pyromellitic acid 2 anhydride (PMDA).

[0007] It is suitable as a film base material of a polyimide film with a metal membrane that excel in a heat shrink and the dimensional stability over moisture absorption, and the 1st BPDA system polyimide film has high rigidity, and it is [are easy to treat a top advantageous to thin-shape-izing of a tape carrier package, and] reliable etc.

[0008] However, the BPDA system polyimide film had the fault that junction nature with the metal layer formed by a vacuum deposition method etc. will be bad, and a metal vacuum evaporation layer will exfoliate easily from a film base material, for the firm molecular binding which is the features.

[0009] this invention persons then, by preparing a certain interlayer between a BPDA system polyimide

film base material and a metal vacuum evaporationo layer If it experiments using various kinds of quality of the materials, consequently an interlayer is formed with PMDA system polyimide from a viewpoint whether bonding strength of a metal vacuum evaporationo layer can be improved The property which was excellent in the BPDA system polyimide film base material was not spoiled, but it discovered that a polyimide film with a metal membrane with the high bonding strength of a metal vacuum evaporationo layer was moreover obtained.

[0010]

[Means for Solving the Problem] It is characterized by for this invention having formed the interlayer who was made based on the above-mentioned knowledge and consists of PMDA system polyimide which used pyromellitic acid 2 anhydride at least for one side of the film base material made from BPDA system polyimide which used biphenyl tetracarboxylic dianhydride as a raw material as a raw material, and carrying out sequential formation of a metal vacuum evaporationo layer and the metal plating layer on this interlayer.

[0011] An interlayer's thickness has desirable 0.05-5 micrometers, and 0.2-0.5 micrometers is especially suitable for it. If thinner than 0.05 micrometers, since it will be hard to form a uniform thin film, the effectiveness of adhesive improvement becomes inadequate, and if thicker than 5micro, while the thinning of a product film will become difficult, the mechanical property of film base material original is spoiled.

[0012] Although the approach of applying the PMDA system polyimide raw material before imide-izing (letting pyromellitic acid 2 anhydride be the main constituent) on a film base material, and heating and carrying out the polymerization of this is suitable in order to form an interlayer on a film base material for example, it is not limited to this approach.

[0013] Although the thickness of a film base material is not limited, generally it may be about 12-125 micrometers. If the film base material itself may be constituted from two or more layers and the need is accepted, the coloring layer and protective layer which consist of other resin may be prepared in the field which does not form the metal vacuum evaporation layer of a film base material. Furthermore, it is also possible to prepare a metal vacuum evaporation layer and a metal plating layer in both sides of a film base material.

[0014] Although the quality of the material of a metal vacuum evaporation layer is not limited, generally copper or a copper alloy, aluminum, tin, a tin alloy, etc. are suitable. It is good also as multilayer structure more than two-layer [which has a substrate layer and a surface layer for a metal vacuum evaporation layer]. It is possible to improve further the junction nature of a film base material and a metal layer, securing high electrical conductivity, when a substrate layer is formed with chromium and a surface layer is especially formed with copper. Titanium, copper, palladium, copper, etc. can be illustrated as same combination.

[0015] Although the quality of the material and thickness of a metal plating layer are not limited, generally as the quality of the material, copper, a tin alloy, silver, etc. are suitable, and about 5-25 micrometers of thickness are common. Any of a nonelectrolytic plating method and the electrolysis galvanizing method are sufficient as the formation approach of a metal plating layer.

[Example]

(Example) As a BPDA system polyimide film base material, the "YUPI REXX-S" (trade name):75-micrometer thickness by Ube Industries, Ltd. was used, and the thickness after imide-izing applied "Semicofine SP-811" (trade name) by Toray Industries, Inc. to one side as PMDA system polyimide by the spreading thickness it is thin to 0.3 micrometers using the bar coating machine.

[0016] Next, the above-mentioned film base material was heated [for 40 degree-Cx 1 hour] in five steps in order of 300 degree-Cx 1 hour within the hot blast thermostat for 200 degree-Cx 0.5 hours for 140 degree-Cx 0.5 hours for 75 degree-Cx 0.5 hours, and the imide-ized reaction was made to perform. The obtained complex film was set to the vacuum evaporationo inside of a plane, and sequential formation of the vacuum evaporationo layer of chromium and copper was carried out on condition that the following in the polyimide spreading side.

1st layer: -- chromium vacuum evaporationo layer vacuum evaporationo thickness: -- 50A 2nd layer: --

copper vacuum evaporationo layer vacuum evaporationo thickness: -- 3000A [0017] On the metal vacuum evaporationo layer of the vacuum evaporationo film furthermore obtained, the copper electrolysis plating layer was formed with the usual copper sulfate bath at the thickness of 20 micrometers, and the polyimide film with a metal membrane of an example was obtained. [0018] (Example of a comparison) The same BPDA system polyimide film base material as the abovementioned example was set to the vacuum deposition inside of a plane, on this film base material, with direct and an example, the chromium vacuum evaporationo layer was carried out as the 1st layer, sequential formation of the copper vacuum evaporationo layer was carried out as the 2nd layer on the same conditions, the copper nonelectrolytic plating layer was further formed in the thickness of 20 micrometers at said this appearance, and the polyimide film with a metal membrane of the example of a comparison was obtained.

[0019] (Comparative experiments) The strip specimen with a width-of-face [of 10mm] x die length of 150mm was started from the polyimide film with a metal membrane of the above-mentioned example and the example of a comparison. And by the approach by IPC-TM -650 (U.S. printed circuit Semiconductor Equipment & Materials International specification-testing method), the peel strength between a film base material and a metal membrane was measured. This examining method is the approach of measuring the load which pulls, making the end of a metal membrane exfoliate from a polyimide film in a part for 5cm/with a fixture after turning the polyimide film side of said strip specimen to the hoop direction at the periphery of a drum with a diameter of 6 inches and carrying out adhesion immobilization, and it takes. The result was as follows.

Example: Example of a 650 g/cm comparison: 370 g/cm [0020]

[Effect of the Invention] The polyimide film with a metal membrane concerning this invention can raise the peel strength of a metal membrane remarkably, holding highly the rigidity of a film base material, and dimensional stability, since sequential formation of a metal vacuum evaporationo layer and the metal plating layer was carried out, after covering the front face of a BPDA system polyimide film base material with the thin film of PMDA system polyimide.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-124978

(43)公開日 平成6年(1994)5月6日

(51)Int.Cl.⁵ H 0 1 L 21/60 FΙ

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 3 頁)

(21)出願番号

特願平4-272064

(71)出願人 000176822

三菱伸銅株式会社

(22)出願日

平成 4年(1992)10月 9日

東京都中央区銀座1丁目6番2号

(72)発明者 杉本 哲也

福島県会津若松市扇町128の7 三菱伸銅

株式会社若松製作所内

(72)発明者 石川 哲也

福島県会津若松市扇町128の7 三菱伸銅

株式会社若松製作所内

(72)発明者 神田 勇一

福島県会津若松市扇町128の7 三菱伸銅

株式会社若松製作所内

(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属膜付きポリイミドフィルム

(57)【要約】

【目的】 BPDA系ポリイミドフィルム基材の優れた 特性を損ねずに金属膜の接合強度を高める。

【構成】 原料としてビフェニルテトラカルボン酸二無水物を使用したBPDA系ポリイミド製のフィルム基材の少なくとも片面に、原料としてピロメリット酸二無水物を使用したPMDA系ポリイミドからなる0.05~5μmの中間層を形成し、この中間層上にクロムおよび銅の蒸着層を順次形成し、さらに銅めっき層を形成した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】原料としてビフェニルテトラカルボン酸二無水物を使用したBPDA系ポリイミド製のフィルム基材の少なくとも片面に、原料としてピロメリット酸二無水物を使用したPMDA系ポリイミドからなる中間層を形成し、この中間層上に金属蒸着層および金属めっき層を順次形成したことを特徴とする金属膜付きポリイミドフィルム。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、TAB (Tape Automated Bonding) やFPC (Flexible PrintCircuit) などの薄膜回路基板用フィルムキャリアとして使用される金属膜付きポリイミドフィルムに関する。

[0002]

【従来の技術】前記TABは、テープ状のフィルムキャリア上に間隔を空けて形成された金属のリードと、半導体チップの電極の対応部分とを適当な手段により接合し、多数の配線を同時に完了するボンディング方式の総称である。

【0003】前記フィルムキャリアとしては、デバイスホールの形成されたボリイミド製のフィルム基材上に銅箔を接着剤で貼り合わせ、さらに銅箔を湿式エッチングしてリードを形成したものが現在主流であり、これらは3層テープと称される。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】しかし、半導体素子の高集積度化および信頼性向上が要望されるに従い、前記従来の3層型金属膜付きポリイミドフィルムでは、テープの製造過程で接着剤層にエッチング液が染み込み、高 30 温高圧の試験下でバイアスを加えると銅イオンが移動して、パターン間を短格させるおそれが生じてきている。また、高温環境で接着剤層が特性劣化するため、将来的には高温安定性が不足するおそれがある。

【0005】そこで本発明者らは、金属膜をフィルム基材に接着した従来の3層フィルムの代わりに、ポリイミドフィルム基材上に、真空蒸着法等によって金属蒸着層および金属めっき層を順次形成した金属膜付きポリイミドフィルムを検討している。

【0006】現在、工業的に実用化されているボリイミ 40ドフィルムとしては2種類のタイプがある。第1は、原料の酸二無水物としてビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)を使用するBPDA系ポリイミドフィルムであり、第2は、ピロメリット酸二無水物(PMDA)を使用するPMDA系ポリイミドフィルムである。【0007】第1のBPDA系ポリイミドフィルムは、剛性が高く、熱収縮および吸湿に対する寸法安定性に優れており、フィルムキャリアの薄型化に有利であるうえ、扱いやすく、信頼性も高いなど、金属膜付きボリイミドフィルムのフィルム基材として適している。50

【0008】しかし、BPDA系ポリイミドフィルムは、その特長である強固な分子結合のため、真空蒸着法等によって形成される金属層との接合性が悪く、金属蒸着層がフィルム基材から容易に剥離してしまうという欠点があった。

【0009】そこで本発明者らは、BPDA系ポリイミドフィルム基材と金属蒸着層との間に何らかの中間層を設けることにより、金属蒸着層の接合強度を向上できないかとの観点から、各種の材質を使用して実験を行い、10 その結果、PMDA系ポリイミドにより中間層を形成すると、BPDA系ポリイミドフィルム基材の優れた特性を損ねず、しかも金属蒸着層の接合強度が高い金属膜付きポリイミドフィルムが得られることを発見した。

[0010]

20

【課題を解決するための手段】本発明は上記知見に基づいてなされたもので、原料としてビフェニルテトラカルボン酸二無水物を使用したBPDA系ポリイミド製のフィルム基材の少なくとも片面に、原料としてピロメリット酸二無水物を使用したPMDA系ポリイミドからなる中間層を形成し、この中間層上に金属蒸着層および金属めっき層を順次形成したことを特徴としている。

【0011】中間層の厚さは0.05~5μmが好ましく、特に0.2~0.5μmが好適である。0.05μmより薄いと、均一な薄膜を形成しにくいため接着性向上の効果が不十分になり、5μより厚いと製品フィルムの薄肉化が困難になるとともに、フィルム基材本来の機械的性質が損なわれる。

【0012】中間層をフィルム基材上に形成するには、例えば、イミド化前のPMDA系ポリイミド原料(ピロメリット酸二無水物を主組成物とする)をフィルム基材上に塗布し、これを加熱して重合させる方法が好適であるが、この方法に限定されることはない。

【0013】フィルム基材の厚さは限定されないが、一般的には12~125μm程度とされる。フィルム基材自体を複数の層で構成してもよいし、必要に応じては、フィルム基材の金属蒸着層を形成しない面に、他の樹脂からなる着色層や保護層を設けてもよい。さらに、フィルム基材の両面に金属蒸着層および金属めっき層を設けることも可能である。

【0014】金属蒸着層の材質は限定されないが、一般的には銅または銅合金、アルミニウム、錫、錫合金などが好適である。金属蒸着層を下地層と表面層を有する2層以上の多層構造としてもよい。特に、下地層をクロム、表面層を銅で形成した場合などには、高い電気伝導度を確保しつつ、フィルム基材と金属層の接合性をさらに改善することが可能である。同様の組み合わせとしては、チタンと銅、パラジウムと銅等も例示できる。

【0015】金属めっき層の材質および厚さは限定されないが、材質としては一般的に銅, 錫合金, 銀などが好 50 適で、厚さは5~25μm程度が一般的である。金属め

っき層の形成方法は、無電解めっき法および電解めっき 法のいずれでもよい。

【実施例】

(実施例) BPDA系ポリイミドフィルム基材として、 宇部興産株式会社製の「ユービレックスーS」(商品 名):75µm厚を使用し、片面にPMDA系ポリイミ ドとして、東レ株式会社製「セミコファインSP-81 1」(商品名)を、イミド化後の層厚が0.3μmにな る塗布厚さで、バーコーターを用いて塗布した。

で40℃×1時間、75℃×0、5時間、140℃× 0.5時間、200℃×0.5時間、300℃×1時間 の順に5段階で加熱し、イミド化反応を行わせた。得ら れた複合フィルムを蒸着機内にセットし、ポリイミド途 布面に下記の条件でクロムおよび銅の蒸着層を順次形成 した。

第1層:クロム蒸着層 蒸着層厚:50オングストロ ーム

第2層:銀蒸着層 蒸着層厚:3000オングス

トローム

【0017】さらに得られた蒸着フィルムの金属蒸着層 上に、通常の硫酸銅浴により銅電解めっき層を20μm の厚さに形成し、実施例の金属膜付きポリイミドフィル ムを得た。

【0018】(比較例)上記実施例と同じBPDA系ポ リイミドフィルム基材を真空蒸着機内にセットし、この

フィルム基材上に直接、実施例と同じ条件で第1層とし てクロム蒸着層、第2層として銅蒸着層を順次形成し、 さらに前記同様に銅無電解めっき層を20μmの厚さに 形成し、比較例の金属膜付きポリイミドフィルムを得 た。

4

【0019】(比較実験)上記実施例および比較例の金 属膜付きポリイミドフィルムから幅10mm×長さ15 Ommの短冊状試験片を切り出した。そしてIPC-T M-650 (米国プリント回路工業会規格試験法) によ 【0016】次に、上記フィルム基材を、熱風高温槽内 10 る方法で、フィルム基材と金属膜間の剥離強度を測定し た。この試験法は、前記短冊状試験片のポリイミドフィ ルム側を6インチの直径のドラムの外周に周方向へ向け て接着固定したうえ、金属膜の一端を治具で5 cm/分 でポリイミドフィルムから剥離させながら引っ張り、そ れに要する荷重を測定する方法である。結果は以下の通 りであった。

> 実施例: 650g/cm 比較例: 370g/cm

[0020]

20 【発明の効果】本発明に係る金属膜付きポリイミドフィ ルムは、BPDA系ポリイミドフィルム基材の表面をP MDA系ポリイミドの薄膜で被覆したうえ、金属蒸着層 および金属めっき層を順次形成しているので、フィルム 基材の剛性および寸法安定性を高く保持したまま、金属 膜の剥離強度を著しく高めることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成4年11月13日 【手続補正1】 【補正対象書類名】明細書 【補正対象項目名】0018 【補正方法】変更 【補正内容】

【0018】(比較例)上記実施例と同じBPDA系ポ リイミドフィルム基材を真空蒸着機内にセットし、この フィルム基材上に直接、実施例と同じ条件で第1層とし てクロム蒸着層、第2層として銅蒸着層を順次形成し、 さらに前記同様に銅電解めっき層を20μmの厚さに形 成し、比較例の金属膜付きポリイミドフィルムを得た。

フロントページの続き

(72)発明者 大竹 重成

福島県会津若松市扇町128の7 三菱伸銅 株式会社若松製作所内